Über
aromatische Antimonverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

von

Georg Dahlke

aus Berlin.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1896.

Referent: Herr Professor extraord. Dr. Töhl.

Über aromatische Antimonverbindungen.

Tertiäre Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe mit Radikalen der Fettreihe sind schon seit langer Zeit bekannt; dagegen ist es erst in neuerer Zeit gelungen, entsprechende Verbindungen mit den Radikalen der aromatischen Reihe herzustellen; bei diesen tritt das betreffende Element mit 3 Benzolresten zusammen. Die erste hierher gehörige Verbindnng ist das von Merz und Weith[1]) im Jahre 1873 durch Erhitzen von Kaliumanilin mit Brombenzol dargestellte Triphenylamin. Im Jahre 1879 erhielten Michaelis und La Coste[2]) das Triphenylarsin durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Monophenylarsenchlorür bei 300°; die Ausbeute war nur gering, da sich grosse Mengen Diphenylarsenchlorür bildeten. Eine bessere Ausbeute erhielten sie durch Erhitzen von Monophenylarsenoxyd, wobei sich dieses in Triphenylarsin und Arsentrioxyd spaltete. Dann stellten Michaelis und Gleichmann[3]) aus Brombenzol, Phosphenylchlorid und Natrium das Triphenylphosphin dar, welches später Michaelis und v. Soden[4]) näher

[1]) Ber. VI, 1514.
[2]) Ann. 201, 237.
[3]) Ber. XV, 802.
[4]) Ann. 229, 295.

untersuchten. Michaelis und Reese hielten nun den Gedanken für naheliegend, dass zur Darstellung des Triphenylphosphins anstatt des Phosphenylchlorids auch wohl Phosphortrichlorid verwendet werden könnte. Ein Versuch bewies ihnen durchaus die Richtigkeit ihrer Vermutung. Die Reaktion trat ganz in der gewünschten Weise ein nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_5Cl + PCl_3 + 6\,Na = (C_6H_5)_3P + 6\,NaCl.$$

Auf den günstigen Erfolg hin erweiterten sie diese Methode zu einem allgemeinen Verfahren[1]) zur Darstellung der tertiären aromatischen Verbindungen der Elemente der Stickstoffreihe. Man lässt nach demselben Natrium auf ein mit Aether oder Benzol verdünntes Gemisch von Chlor- oder Brombenzol mit dem betreffenden anorganischen Chlorid einwirken. Das Halogen tritt dann zu dem Natrium, während die Benzolreste sich mit dem Phosphor, Arsen u. s. w. verbinden.

Auf diese Weise sind Triphenylphosphin, Triphenylarsin, Triphenylstibin und die 3 isomeren Tritolylstibine erhalten.

Es sei mir nun gestattet, auf meine Untersuchungen, die ich im Anschluss an diese letzt erwähnten Stibine auf das Para-Triäthylbenzylstibin und Para-Tricumylstibin ausgedehnt habe, im Folgenden näher einzugehen; auch will ich das negative Resultat nicht unerwähnt lassen, welches ich bei den Darstellungsversuchen des Trinaphtylstibins erzielt habe.

Ehe ich mich jedoch zur Besprechung dieser Körper wende, muss ich noch auf Ergänzungen und Berichtigungen näher eingehen, denen ich das Triphenylstibin, das o-Tritolylstibin und deren Derivate zu unterziehen hatte.

---

[1]) Ber XV, 1610 u. 2876.

Experimenteller Teil.

Triphenylstibin.

Das Triphenylstibin stellten Michaelis und Reese[1]) nach der von ihnen angegebenen Reaktion dar, aus C_6H_5Cl, $SbCl_3$ und Na. Der Vorgang wird durch die Gleichung:

$$3\,C_6H_5Cl + SbCl_3 + 6\,Na = (C_6H_5)_3Sb + 6\,NaCl$$

wiedergegeben.

Von den Derivaten dieses Triphenylstibins habe ich über das Nitrat $(C_6H_5)_3Sb(NO_3)_2$ einige Beobachtungen gemacht. Dasselbe wird durch Auflösen von Triphenylstibin in heisser rauchender Salpetersäure leicht erhalten. Ich glaubte nun durch Umsetzen des Triphenylstibinchlorids mit Silbernitrat zu demselben Resultat zu gelangen. Zu diesem Zweck löste ich das Chlorid unter Zusatz von wenig Chloroform in Alkohol, hierzu gab ich alkoholisches Silbernitrat, worauf Chlorsilber ausfiel, während das gebildete Nitrat mit überschüssigem $AgNO_3$ in Lösung blieb. Nach dem Abfiltrieren wurde diese Lösung zur Trockene verdampft und aus dem festen Rückstand das gesuchte Nitrat mit möglichst wenig Benzol extrahiert. Aus dieser Benzollösung fiel auf Zusatz von viel Äther ein feines weisses Krystallpulver aus, dessen Schmelzpunkt bei 217 ° — unter Zersetzung — lag, während das mit HNO_3 dargestellte Nitrat bei 156 ° ohne Zersetzung schmilzt.

Da beim Behandeln mit heisser rauchender HNO_3 die Nitrogruppe auch leicht in den Kern treten könnte, glaubte ich in dem von Michaelis und

---

[1]) Ann. 233, 42.

Reese dargestellten Nitrat möglicher Weise einen Körper von der Konstitution:

$$\begin{pmatrix} C_6H_4 \cdot NO_2 \\ C_6H_4 \cdot NO_2 \\ C_6H_5 \end{pmatrix} SbO$$

zu haben; denn der Stickstoffgehalt der beiden Formeln differiert nur um 0,21 %. Bei der Bestimmung meines Körpers, die ich zu wiederholten Malen ausführte, fand ich aber nur ein Stickstoffatom; da es nun ausgeschlossen ist, dass mit kalter Silbernitratlösung eine Nitrogruppe in den Kern gehen kann, bleibt nur die eine Möglichkeit, dass die Umsetzung des Triphenylstibinchlorides mit $AgNO_3$ nicht in der gedachten Weise vor sich geht:

$$(C_6H_5)_3SbCl_2 + 2AgNO_3 = (C_6H_5)_3Sb(NO_3)_2 + 2AgCl,$$

sondern dass sich der Vorgang in folgender Formel darstellt:

$$(C_6H_5)_3SbCl_2 + AgNO_3 + H_2O = (C_6H_5)_3Sb(OH)(NO_3) + AgCl + HCl,$$

was durch die Analyse auch seine Bestätigung fand:

0,2335 g Substanz lieferten 6,6 ccm Stickstoff bei 14 ° und unter 751 mm Druck, entsprechend 0,00766953 g.

Berechnet:	Gefunden:
N = 3,26 %	3,29 %

Vermittelst dieses letzten Nitrates gelang mir auch der Beweis, dass das von Michaelis und Reese dargestellte wirklich die Zusammensetzung $(C_6H_5)_3Sb(NO_3)_2$ hat, und nicht die von mir vermutete. Denn durch Behandeln mit rauchender HNO_3 geht das $(C_6H_5)_3Sb(OH)(NO_3)$ ganz wie das ursprüng-Chlorid in $(C_6H_5)_3Sb(NO_3)_2$ über, wie der Schmelzpunkt — 156 ° — und die Stickstoffbestimmung

bewiesen. Andererseits erhielt ich durch Umkrystallisieren des Nitrats mit 2 NO_3-Gruppen aus Alkohol wieder das bei 217 ° schmelzende, sodass also nach der Formel

$$(C_6H_5)_3Sb\begin{matrix}NO_3\\NO_3\end{matrix} + H_2O = (C_6H_5)_3Sb\begin{matrix}OH\\NO_3\end{matrix} + HNO_3$$

eine Zersetzung eingetreten ist, und zwar ganz gleich, ob ich wasserhaltigen oder absoluten Alkohol verwandte.

Da wir also gesehen haben, dass man die beiden Nitrate beliebig in einander überführen kann, ist somit wohl jeder Zweifel über die Konstitutions-Formel des di-Nitrats beseitigt.

Ich will noch bemerken, dass diese Säure-Addition, wie ich sie mit dem Ag-Salz der Salpetersäure vorgenommen, habe, auch leicht auf andere Säuren anwendbar ist; denn Versuche mit dem Natriumsalz der Ameisen-, Essig- und Benzoësäure führten zu schön krystallinischen Körpern, die ich aber nicht näher untersucht habe.

o-Tritolylstibin.

Schon 1887 haben Michaelis und Genzken[1]) die 3 Tritolylstibine untersucht. Die Meta- und Paraverbindung haben sie rein dargestellt, während sie bei der Untersuchung der Ortho-Verbindung auf Schwierigkeiten stiessen. Beim Bromieren des Toluols entsteht nämlich o- und p-Bromtoluol. Diese beiden Produkte wurden auf folgende Weise getrennt. Die p-Verbindung, welche bei 28,5 ° schmilzt, wurde durch mehrfaches Ausfrieren vollkommen rein gewonnen, wobei sie einen von Lougiunine[2]) konstruierten Apparat zu Hülfe nahmen. Der bei diesem

[1]) Ann. 242, 164.
[2]) Ber. IV, 516.

Vorgang flüssig bleibende Rückstand ist das o-Brom-toluol vermischt mit einer geringen Menge der Para-Verbindung. Die Reindarstellung der Ortho-Verbindung wurde nach einer ebenfalls von Lougiunine angeführten Methode vorgenommen. Nachdem dieser nämlich, wie schon oben gesagt, durch mehrfaches Ausfrieren den grössten Teil der Para-Verbindung entfernt hat, behandelt er den mit Petroleumäther verdünnten flüssigen Rückstand wiederholt mit metallischem Natrium, wodurch die Para-Verbindung unter Bildung von p-Ditolyl zersetzt wird, während das Ortho keine Veränderung erleidet. Sie erhielten so nach fraktionierter Destillation ein o-Brom-Toluol vom Siedepunkt 179—181,5 °.

Mit diesem Produkte stellten sie ihre Versuche an, indem sie, der Reaktionsgleichung

$$3C_6H_4 \cdot CH_3Br + SbBr_3 + 6Na = (C_6H_4 \cdot CH_3)_3Sb + 6NaBr$$

entsprechend, auf 51 g Brom-Toluol 36 g $SbBr_3$ und 50 g Na — etwa das Dreifache der berechneten Menge nahmen; als Lösungsmittel dienten 200 g Benzol. Bei der Verarbeitung der Synthese erhielten sie durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol 2 Körper von verschiedenem Schmelzpunkt. Der zuerst auskrystallisierende Körper bestand aus weissen, seideglänzenden Nadeln, die bei 112—113 ° schmolzen; aus der weiter konzentrierten alkoholischen Mutterlauge fielen dann kleine derbe Krystalle vom Schmelzpunkte 75 ° aus.

Da die Analysen beider Körper auf $(C_7H_7)_3Sb$ stimmten, so war die Frage, ob der eine von beiden und welcher die reine Ortho-Verbindung sei. Da sind nun Michaelis und Genzken zu dem Schluss gekommen, dass die bei 75 ° schmelzende Substanz das reine Ortho-Tritolylstibin ist, während sie die bei 112 ° schmelzende nur für ein Nebenprodukt

hielten, etwa ein Tritolylstibin mit 2 Ortho- und 1 Para-Tolylgruppe, deren Bildung sie einer geringen Verunreinigung des angewandten O-Bromtoluols mit P-Bromtoluol zuschrieben.

Dass der bei 75° schmelzende Körper die reine Ortho-Verbindung sei, dafür sprach nur die Wahrscheinlichkeit; denn der positive Beweis scheiterte an der sehr grossen Beständigkeit des zugehörigen Quecksilberdoppelsalzes $(C_7H_7)_3Sb, HgCl_2$; da nämlich das Para-Hg-Salz sich durch Kochen mit Alkohol in das bereits bekannte p-Tolylquecksilberchlorid $(C_6H_4 \cdot CH_3)HgCl$ zersetzt, so glaubten sie entsprechend auch das o-Tritolylstibinquecksilberchlorid durch Kochen mit Alkohol in das o-Tolylquecksilberchlorid überführen zu können, womit dann ja ihre Vermutung bestätigt wäre. Diese Zersetzung trat jedoch nicht ein, die Verbindung zeigte sich vielmehr so beständig, dass selbst längeres Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 250° keine Spaltung zur Folge hatte.

Da also kein positiver Beweis für die Richtigkeit der Annahme geliefert werden konnte, dass der bei 75° schmelzende Körper reines o-Tritolylstibin ist, so wurde mir die Aufgabe zu teil, den Versuch mit absolut reinem o-Bromtoluol anzustellen, welches man neuerdings nach der Sandmeyer'schen Reaktion leicht aus Ortho-Toluidin erhalten kann[1]).

Meine Untersuchungen haben nun, wie ich gleich vorweg nehmen will, das Resultat ergeben, dass der als Ortho-Tritolylstibin angegebene Körper es in keinem Fall ist, eher wäre möglich, dass es der bei 112° schmelzende in nicht ganz reinem Zustande ist; denn sein Schmelzpunkt differiert mit dem von mir dargestellten nur um 7°; ferner stimmt er mit dem meinigen darin überein, dass beide aus Alkohol in

[1]) Ber. XVII, 2651 u. Ann. 272, 141.

weissen seideglänzenden Krystallen ausfallen. Da er aber nicht näher untersucht ist, vor allem keine Derivate von ihm hergestellt sind, können wir uns eben nur auf die ausgesprochene Vermutung beschränken.

Ich liess also in der schon oben angeführten Weise das reine o-Bromtoluol, Antimontribromid und Natrium in Benzollösung auf einander einwirken. Nach 3—4 Tagen wurde die Benzollösung abfiltriert, und nach Verdunsten des überschüssigen Lösungsmittels erstarrte das gebildete o-Tritolylstibin zu einer festen Krystallmasse, welche durch Absaugen auf Thon und mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt wurde.

Das Ortho-Tritolylstibin krystallisiert in farblosen monoklinen Prismen mit Basis und Doma. Es schmilzt bei 105° ohne Zersetzung und löst sich leicht in Benzol, Chloroform und Alkohol, schwerer in Äther, Petroläther und Eisessig. Zur Kohlenwasserstoffbestimmung wurde die Substanz mit Bleichromat verbrannt und die Antimonbestimmung nach der Vorschrift von Brüggelmann[1]) ausgeführt.

I. 0,1674 g Substanz gaben 0,3942 g Co_2 und 0,0824 g H_2O.
II. 0,1864 g „ „ 0,0713 g Sb_2O_4.

Berechnet ($C_{21}H_{21}Sb$):	Gefunden:
C = 64,12 %	64,22 %
H = 5,35 %	5,47 %
Sb = 30,53 %	30,19 %

Bringt man eine Lösung des o-Tritolylstibins in Äther oder Petroläther mit den Halogenen — diese in dem gleichen Lösungsmittel — zusammen, so scheiden sich, indem das dreiwertige Antimon in das fünfwertige übergeht, die betreffenden Additions-

[1]) Ann. 242, 168.

produkte aus, die meist sehr schön krystallisieren; und zwar ist bei allen die Krystallform dieselbe: nämlich rhombische Prismen mit Basis.

o-Tritolylstibinchlorid.

$(C_7H_7)_3SbCl_2$

Löst man das Tritolylstibin in Petroläther und leitet in diese Lösung Chlorgas ein, so fällt sofort das in Petroläther unlösliche Chlorid als weisses schweres Krystallpulver aus. Dieses krystallisiert aus Chloroform in massiven Drusen, aus Benzol in rhombischen Prismen mit Basis. Schmelzpunkt 215—216° unter teilweiser Zersetzung. Es ist unlöslich in Alkohol und Petroläther, schwer löslich in Äther, dagegen leicht in Benzol und Chloroform.

0,4254 g Substanz gaben mit Ätzkalk geglüht 0,2647 g AgCl.

Berechnet $(C_7H_7)_3SbCl_2$:	Gefunden:
15,30 %	15,39 %

o-Tritolylstibinbromid.

$(C_6H_4 \cdot CH_3)_3SbBr_2$

Man stellt sich eine Lösung des Stibins in Petroläther her und setzt dann Brom, das auch mit Petroläther verdünnt ist, allmählich hinzu. Bei jedem Zusatz von Brom fällt sofort ein weisses schweres Krystallpulver aus. Schmelzpunkt 211–212° unter Zersetzung. Das Bromid ist fast unlöslich in Alkohol und Petroläther, ziemlich leicht löslich in Äther und leicht in Benzol und Chloroform, namentlich in letzterem. Als Krystallisationsmittel ist Benzol am besten zu verwenden.

0,3482 g Substanz gaben 0,2385 g AgBr.

Berechnet $(C_7H_7)_3SbBr_2$:	Gefunden:
28,93 %	29,14 %

o-Tritolylstibinjodid.

$(C_6H_4 \cdot CH_3)_3SbJ_2$

Zu dem in Petroläther gelösten Stibin setzt man sehr vorsichtig eine wasserfreie alkoholische Jodlösung hinzu. Bei jedem Zusatz von Jodtinktur entsteht eine dicke Trübung, aber erst nach mehreren Stunden setzen sich an den Wänden des Gefässes kleine gelbe Krystalle ab. Da das Jodid grosse Neigung zeigt, sich in Lösungen zu zersetzen, so machte es besondere Schwierigkeiten, dasselbe vollkommen farblos zu erhalten. Aus Chloroform und Benzol, sowie einem Gemisch von beiden bekam ich immer nur gelb gefärbte Krystalle, die sich bei erneutem Umkrystallisieren nur noch dunkler färbten, ganz gleich, ob ich die Lösung an der Luft oder im Exsikkator verdunsten liess. In vollkommen farblosen Krystallen erhielt ich das Jodid auf folgende Weise: Ich löste die stark gelb gefärbte Verbindung in einem Kolben in möglichst wenig Chloroform, worin sie am leichtesten löslich ist; dann fällte ich das Jodid durch viel Petroläther aus. Nachdem ich den verschlossenen Kolben mehrere Tage hatte stehen lassen, hatte sich die gesuchte Verbindung in schönen vollkommen farblosen Tafeln an den Gefässwänden abgesetzt. Das Jodid schmilzt bei 138° unter vollkommener Zersetzung, die sich durch Rotfärbung zu erkennen giebt. Es ist unlöslich in Petroläther, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther und leicht in Benzol und Chloroform.

0,3585 g Substanz gaben 0,2578 g AgJ.

Berechnet $(C_7H_7)_3SbJ_2$:	Gefunden:
39,25 %	38,86 %

o-Tritolylstibinquecksilberchlorid.

$(C_7H_7)_3Sb, HgCl_2$

Das Stibin wird in Äther gelöst. Auf Zusatz von einer alkoholischen Quecksilberchloridlösung fällt sofort ein fester, fein krystallinischer, weisser Niederschlag, welcher in Alkohol, Äther, Petroläther, und Chloroform unlöslich, in Benzol und kaltem Eisessig schwer löslich ist. Dagegen löst er sich sehr leicht in heissem Eisessig, ohne Zersetzung, wie durch den übereinstimmenden Schmelzpunkt bewiesen ist. Aus der heissen Eisessiglösung fällt das Salz schon bei gelindem Abkühlen in ziemlich langen, weissen, seideglänzenden Nadeln aus; dagegen hinterlässt die Benzollösung beim Verdunsten nur ein amorphes Pulver. Bei dem Schmelzpunkt (175 °) tritt Zersetzung ein.

I. 0,4532 g Substanz gaben 0,1578 g HgS.
II. 0,5485 g „ „ 0,2383 g AgCl.

Berechnet $(C_7H_7)_3Sb, HgCl_2$:	Gefunden:
Hg = 30,12 %	30,00 %
Cl = 10,69 %	10,75 %

o-Tritolylstibinsulfid.

$(C_6H_4 \cdot CH_3)_3SbS$

Die Darstellung des Sulfides versuchte ich nach 2 Methoden.

Da von den Halogenderivaten des Tritolylstibins das Bromid am leichtesten darzustellen ist, ging ich von diesem aus. In eine Lösung des Bromides in alkoholischem Ammoniak leitete ich längere Zeit Schwefelwasserstoff ein, um eventuell die 2 Brom durch S zu ersetzen; es entstand auch ein dicker

trüber Niederschlag, der sich jedoch nach Umkrystallisieren aus Benzol nur als freies Tritolylstibin herausstellte, wie Schmelzpunkt, Krystallform und Lösungsverhältnisse genügend bewiesen. Ich hatte also gehofft, dass nach folgender Gleichung eine Umsetzung stattfinden würde:

$$(C_6H_4 \cdot CH_3)_3SbBr_2 + (NH_4)_2S = (C_6H_4 \cdot CH_3)_3SbS + 2NH_4 \cdot Br$$

während thatsächlich das $(NH_4)_2S$ nur reduzierend gewirkt hatte:

$$(C_6H_4 \cdot CH_3)_3SbBr + (NH_4)_2S = (C_6H_4 \cdot CH_3)_3Sb + 2NH_4Br + S.$$

Dieses Ergebnis konnte freilich nach den analogen Erfahrungen, die Michaelis und Reese[1]) mit dem Triphenylstibin gemacht haben, nicht überraschen.

Ich versuchte daher auf eine andere Weise, das Sulfid zu erhalten, nämlich durch direkte Addition von Schwefel an das freie Stibin, indem ich dasselbe mit der berechneten Menge Schwefel in Schwefelkohlenstofflösung 5 Stunden am Rückflusskühler kochen liess und dann filtrierte. Aber es war keine Reaktion eingetreten; denn das CS_2-Filtrat ergab, zur Trockene verdampft, nur ein Gemisch von freiem Stibin und Schwefel.

Also hatten beide Versuche zur Darstellung des Sulfides nur negative Resultate ergeben.

Wie ich schon zu Anfang erwähnte, habe ich bei meinen Versuchen wesentlich andere Resultate erhalten als Michaelis und Genzken, was durch eine Gegenüberstellung der Schmelzpunkte von den entsprechenden Körpern am deutlichsten vor Augen geführt wird.

[1]) Ann. 233, 43.

	I. nach den früheren Versuchen:	II. nach meinen Versuchen:
Tritolylstibin	75°	105°
Tritolylstibinchlorid	178°	215°
Tritolylstibinbromid	210°	211°
Tritolylstibinjodid	174°	138°
Tritolylstibin-quecksilberchlorid	125—135°	175°
Tritolylstibinsulfid	—	—

Die Übereinstimmung der Bromide in ihrem Schmelzpunkt ist offenbar nur als eine zufällige anzusehen.

p-Triäthylbenzylstibin.

Das als Ausgangsmaterial für meine Untersuchungen notwendige Äthylbenzol stellte ich nach der Friedel-Crafts'schen Reaktion dar: Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Äthylbromid in überschüssigem wasserfreien Benzol. Es ist notwendig, das Äthylbromid, da es stets noch Alkohol enthält, mit Wasser auszuschütteln. Über das zu verwendende Aluminiumchlorid habe ich die Beobachtung gemacht, dass das von Kahlbaum aus Aluminium dargestellte am zweckmässigsten verwendet wird. Denn Versuche mit Aluminiumchlorid, welches ich mir durch Überleiten von Chlorwasserstoffgas über stark erhitzte Aluminiumspähne darstellte, ergaben kaum die Hälfte der Ausbeute. Während ich nämlich mit dem käuflichen Aluminiumchlorid aus 500 g Äthylbromid immer ungefähr 120 g Äthylbenzol erhielt, betrug die Ausbeute mit dem selbst dargestellten durchschnittlich nur 50—60 g.

Lange war man sich im Unklaren, ob beim Bromieren des Äthylbenzols ein einheitliches Produkt oder ein Gemisch von Ortho und Para entsteht, bis

Schramm[1]) nachwies, dass selbst im Dunkeln und bei Gegenwart von Jod ein Gemisch entsteht: Ich fand bei meinen vielfachen Versuchen, dass sich durchschnittlich 80% P und 20% O bilden.

Den Beweis für das Vorhandensein eines Gemisches von O und P liefert Schramm durch Oxydation des rohen Bromäthylbenzols mit Kaliumpermanganat, wobei sich p- und o-Brombenzoësäure bilden, die leicht durch ihren Schmelzpunkt nachzuweisen sind, da die erstere bei 248—249°, die letztere bei 147° schmilzt.

Die Para-Verbindung allein hatte Aschenbrandt[2]) aus p-Dibrombenzol, Äthyljodid und Natrium als Nebenprodukt von der Bereitung des Diäthylbenzols in ganz geringen Mengen erhalten.

Ein Trennungsverfahren der beiden Isomeren ist bisher nur von Sempotowsky[3]) durchgeführt. Den Gang dieses Verfahrens gebe ich hier kurz an. Das beim Bromieren entstandene Gemisch von o- und p-Bromäthylbenzol wird durch vorsichtiges Lösen in warmer rauchender Schwefelsäure in die beiden Bromäthylbenzolsulfosäuren übergeführt. Das durch eiskaltes Wasser abgeschiedene Sulfonsäurengemenge wird in viel H_2O gelöst und mit Bariumkarbonat die Lösung neutralisiert. Das hierbei ausgefällte Bariumsulfat wird durch Filtrieren getrennt und wiederholt mit Wasser ausgekocht, da oft noch beträchtliche Mengen namentlich des schwerlöslichen o-Salzes darin enthalten sind. Die gesammelten Filtrate werden durch Eindampfen konzentriert und einer sorgfältigen fraktionierten Krystallisation unterworfen. Zuerst fällt das schwerlösliche o-bromäthylbenzolsulfosaure Barium in grossen Blättern

[1]) Ber. XVIII, 1272.
[2]) Ann. 216, 222.
[3]) Ber. XX, 2662.

und dann die leichter lösliche p-Verbindung in derben kleinen Krystallen aus. Mit der berechneten Menge Kaliumsulfat werden beide Bariumsalze in die Kaliumsalze umgesetzt und diese dann zwecks Abtrennung der Sulfogruppe im zugeschmolzenen Rohr mit konzentrierter Salzsäure 4 Stunden auf 200° erhitzt, das abgespaltene Reaktionsprodukt wird mit Natronlauge und Wasser gereinigt, über Chlorcalcium getrocknet und in einem langhalsigen Fraktionskolben destilliert. So erhält man beim Behandeln des o-bromäthylbenzolsulfosauren Kaliums mit konzentrierter HCl ein bei 200° siedendes, süsslich riechendes Öl, das o-Bromäthylbenzol, und bei der Verarbeitung des Para-Salzes resultiert das p-Bromäthylbenzol, ein bei 204° siedendes, angenehm anisartig riechendes Öl.

Abgesehen von der langen Zeitdauer, die man zur Ausführung dieser Darstellungsweise gebraucht, erhält man auch nur eine sehr geringe Ausbeute; ich habe nie mehr als circa 7% des angewandten Äthylbenzols erhalten; und zwar entsteht der grösste Verlust bei der Abspaltung mit HCl. Trotzdem ich diesen Prozess in verschiedenster Weise in Bezug auf die Konzentration der Säure und auf die Temperatur abgeändert habe, ist es mir nicht gelungen, bessere Ausbeuten zu erzielen. Die Ausbeuten der einzelnen Zwischenprodukte waren ungefähr folgende: Aus 100 g Äthylbenzol: 150 g Bromäthylbenzol, hieraus 56 g p-bromäthylbenzolsulfosaures Barium, aus diesem 54,5 g p-bromäthylbenzolsulfosaures Kalium, und dieses ergab dann beim Behandeln mit HCl 6—7 g p-Bromäthylbenzol.

Mit dem wenigen auf diese Weise dargestellten Ausgangsmaterial unternahm ich nun einen Versuch.

Der Reaktionsgleichung gemäss:

$$3C_6H_4Br \cdot C_2H_5 + SbBr_3 + 6Na = (C_6H_4 \cdot C_2H_5)_3Sb + 6NaBr$$

liess ich auf 10 g p-Bromathylbenzol 6 g $SbBr_3$ und das Dreifache der berechneten Menge Natrium (10 g) in wasserfreiem Benzol einwirken. Im Übrigen verfuhr ich ganz analog der Synthese mit o-Bromtoluol. Nach der Reinigung des Reaktionsproduktes durch mehrfaches Umkrystallisieren untersuchte ich dieses, soweit die geringe Menge es erlaubte.

Das p-Triäthylbenzylstibin schmilzt bei 148 ° ohne Zersetzung, es löst sich leicht in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Äther, Petroläther und Alkohol. Es addirt die Halogene.

Genauere Untersuchungen konnte ich leider aus den angeführten Gründen nicht anstellen. Ich will auch die wenigen Angaben, die ich hier gemacht habe, nicht als absolut sicher hinstellen, weil es meiner Ansicht nach wohl möglich ist, dass selbst dieses auf so umständlichem Wege dargestellte p-Bromäthylbenzol immer noch Spuren der o-Verbindung enthält; denn wenn das Löslichkeitsverhältnis der zu trennenden Substanzen nicht ganz bedeutend verschieden ist, — und das ist es in diesem Falle nicht, meine ich, dass selbst bei sorgfältigster Ausführung immer noch gewisse Mengen der schwerer löslichen Substanz in der leichter löslichen zurückbleiben müssen.

Da ich auf diesem Wege so wenig befriedigende Resultate erzielt hatte, so versuchte ich auf andere Weise zum Ziel zu gelangen. Ich liess auf das Gemisch von o- und p-Bromäthylbenzol nach der oben angeführten Reaktionsgleichung Antimontribromid und Natrium einwirken; aber das gebildete Produkt blieb eine schmierige Masse. Deshalb behandelte ich diese mit Brom, jedoch zeigten die Bromide in ihrer Löslichkeit ein so ähnliches Verhalten unter einander, dass mir auch vermittelst dieser die Trennung von O und P nicht gelang.

Ich versuchte nun auf vollkommen anderem Wege das Para-Bromäthylbenzol zu erhalten, wozu mir eine Abhandlung von Schramm[1]) die Veranlassung gab.

Wenn man nach Schramm auf rohes Bromäthylbenzol 1 Molekül Brom im Sonnenlicht und dann 1 Molekül im Dunkeln beim Erwärmen im Wasserbade einwirken lässt, so erhält man ein Produkt, welches nach dem Abkühlen erstarrt; nach der Reinigung desselben, die durch Absaugen auf Thon und Umkrystallisieren aus Alkohol erfolgt, erhält man einen bei 60° schmelzenden Körper: das Para-Bromstyroldibromid

$$C_6H_4^{Br}CHBr \cdot CH_2Br$$

Dass bei dieser Bromierung nur Para-Verbindung entsteht, hat Schramm durch Oxydation zu p-Brombenzoësäure nachgewiesen. Ebenso hat er bewiesen, dass die beiden Brom in der Äthylgruppe nicht an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind. Wir haben hier also 3 Bromatome: 1 im Kern und 2 in der Seitenkette. Meine Versuche zielten nun dahin, die beiden Brom der Seitenkette durch Wasserstoff zu ersetzen, womit ich dann das gewünschte p-Bromäthylbenzol erhalten hätte.

Ich nahm in einer mittelgrossen Porzellanschale die Reduktion vor, indem ich abwechselnd verdünnte Salzsäure, Zinkstaub und p-Bromstyroldibromid zusammenthat und das breiartige Gemisch oft durcheinander rührte; schon nach einigen Minuten gab sich der anisartige Geruch des p-Bromäthylbenzols deutlich zu erkennen. Unter öfterem Umrühren liess ich das Gemisch noch 1–2 Tage stehen; dann brachte ich das ganze Gemenge in einen Rundkolben

[1]) Ber. XXIV, 1333.

und zog das Öl durch Destillieren mit Wasserdampf ab. Im Scheidetrichter trennte ich es von dem Wasser, trocknete es über Chlorcalcium, um es dann zu destillieren. Während nun auch bei 204° — dem Siedepunkt des p-Bromäthylbenzols — eine kleine Menge überging, wurde die Hauptmenge im Fraktionskolben vollkommen dickflüssig und beim Erkalten erstarrte sie zu einer spröden glasigen Masse. Da also ohne Zweifel eine Zersetzung eintrat, p-Bromäthylbenzol aber unzersetzt destilliert, ist dieser Prozess so zu erklären, dass die Br-Atome der Seitenkette wohl ausnahmsweise fest gebunden sind, sodass die Reduktion nur teilweise eingetreten ist; und so lange die Benzolderivate Halogene in der Seitenkette enthalten, zeichnen sie sich durch grosse Unbeständigkeit beim Erwärmen aus.

Trotzdem ich meine Versuche auch mit anderen Reduktionsmitteln, wie Natriumamalgam oder Zinn und Salzsäure, anstellte, war es mir nicht möglich, eine bessere Ausbeute als 5—7 % p-Bromäthylbenzol zu erhalten. Insofern steht diese Methode also der oben besprochenen gleich; ein Vorzug jedoch besteht in ihrer geringen Zeitdauer, denn während ich hiernach nur 4—5 Tage zur Darstellung des p-Bromäthylbenzols brauchte, konnte ich es nach der ersten Methode infolge der sehr langwierigen fraktionierten Krystallisation nicht unter 3 Wochen erhalten. Auch bietet die Reduktionsmethode die Garantie, ein vollkommen orthofreies Produkt zu erhalten, was bei der anderen Darstellungsweise aus den angeführten Gründen nicht mit Sicherheit behauptet werden kann.

Da also auch nach dieser Methode keine bessere Ausbeute zu erzielen war, sah ich mich leider gezwungen, von weiteren Versuchen zur Darstellung des p-Triäthylbenzylstibins abzustehen.

Im Anschluss will ich noch kurz einen allerdings auch negativ verlaufenen Versuch erwähnen, den ich mit dem p-Bromstiroldibromid anstellte, indem ich auf dieses die berechneten Mengen Antimontribromid und Natrium in der bekannten Weise einwirken liess. Es hätte sich dann nach der Reaktionsgleichung ein Körper bilden müssen von der Zusammensetzung

$$(C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CH_2Br)_3Sb$$

aber nach zweitägigem Stehen und zwölfstündigem Kochen war keine Reaktion eingetreten.

Wenn es mir nun nicht gelungen ist, hinreichende Untersuchungen über das Triäthylbenzylstibin anzustellen, so lag das allein, wie wir gesehen haben, an den Schwierigkeiten, die sich mir bei der Darstellung des Ausgangsmaterials entgegenstellten. Über dieses möchte ich mir noch nachträglich einige Bemerkungen erlauben. Was die Reduktion des p-Bromstyroldibromides anbetrifft, so ist die geringe Ausbeute vielleicht nur dem Umstande zuzuschreiben, dass es mir nicht gelungen ist, die geeigneten Bedingungen für das Verfahren zu finden; denn an und für sich ist in der Ausführung dieser Reduktion keine Schwierigkeit zu erblicken. Vor allem ist eine Erwärmung bei dem Vorgang zu verhüten wegen der leichten Zersetzlichkeit der Zwischenprodukte.

Zum Schluss möchte ich noch eine Darstellungsweise in Vorschlag bringen, die eigentlich sehr naheliegend ist, aber meines Wissens in der Litteratur nirgends erwähnt ist.

Wie man unter Anwendung der Sandmeyerschen Reaktion aus Anilin: Brombenzol und aus o-Toluidin: o-Bromtoluol gewinnt, so spricht doch die Wahrscheinlichkeit sehr dafür, dass man aus p-Amidoäthylbenzol ganz analog p-Bromäthylbenzol darstellen kann, welche Methode vor den bisher

erwähnten den grossen Vorzug hätte, dass man das kostspielige Äthylbenzol hierbei ganz umgeht; denn nach Beng[1]) entsteht beim Erhitzen eines Gemisches von gleichen Molekülen Anilin, Äthylalkohol und Chlorzink auf 280° vollkommen orthofreies Para-Amidoäthylbenzol. Zu meinem Bedauern habe ich den Versuch nicht mehr ausführen können, aber eine gewisse Wahrscheinlichkeit auf Erfolg ist ihm sicher nicht abzusprechen.

p-Tricumylstibin.

Zur Gewinnung des für die Synthese notwendigen p-Bromcumols ging ich von Isopropylbromid aus, um aus diesem vermittelst der Friedel-Craftsschen Reaktion Cumol zu gewinnen.

Die Darstellungsweise ist ganz analog der des Äthylbenzols. Zu einem Gemisch von 100 g Isopropylbromid und 200 g vollkommen wasserfreiem Benzol fügte ich in ganz kleinen Portionen Aluminiumchlorid hinzu so lange, bis dieses nicht mehr zersetzt wurde. Zur Nachwirkung blieb das Reaktionsgemisch noch 24 Stunden sich selbst überlassen. Dann reinigte ich es durch Waschen mit Wasser und verdünnter Kalilauge. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wurde in einem langhalsigen Fraktionskolben destilliert. Ich erhielt so aus 100 g Isopropylbromid 48—50 g reines bei 152° siedendes Cumol.

O. Jacobsen[2]) hat nun gezeigt, dass beim Bromieren des Cumols bei Gegenwart von Jod reines Para-Bromcumol entsteht; denn das Bromprodukt liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat nur p-Brombenzoësäure. Ich verfuhr nach den

[1]) Ber. XV, 1646.
[2]) Ber. XII, 430.

Angaben von Jacobsen folgender Massen: In 40 g reinen Cumols wurden 5 g Jod gelöst und zu der mit Eis gekühlten Lösung langsam 54 g Brom hinzugetröpfelt. Das mit Kalilauge gewaschene Produkt wurde im Wasserdampfstrom und dann nach dem Trocknen mit Chlorcalcium für sich destilliert. Ich erhielt so reines P-Bromcumol, welches zwischen 216—217° überging.

Auf dieses Bromcumol — 50 g — liess ich 30 g Antimontribromid und 35 g Natrium einwirken und zwar nach der Gleichung:

$$3C_6H_4Br \cdot CH(CH_3)_2 + SbBr_3 + 6Na$$
$$= [C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2]_3Sb + 6NaBr$$

wobei das Natrium wieder das Dreifache der berechneten Menge ist. Als Lösungsmittel benutzte ich wasserfreies Benzol und behandelte im Übrigen die Synthese in der schon mehrfach besprochenen Weise.

Nach dem Absaugen auf Thon und mehrfachem Umkrystallisieren aus Benzol resultierten wasserhelle Krystalle: monokline Prismen mit Basis und Doma. Das Para-Tricumylstibin schmilzt bei 162° ohne Zersetzung. Es löst sich leicht in Benzol, weniger leicht in Chloroform, Äther, Petroläther, Eisessig, unlöslich ist es in Alkohol. Die Substanz wurde zur Bestimmung des Kohlenwasserstoffgehaltes mit Bleichromat verbrannt und die Antimonbestimmung nach dem Verfahren von Brügelmann ausgeführt. Hiernach erhielt ich folgende Zahlen:

I. 0,2316 g Substanz gaben 0,5756 g CO_2 und 0,1452 g H_2O
II. 0,3212 g „ „ 0,1020 g Sb_2O_4.

Berechnet ($C_{27}H_{33}Sb$):	Gefunden: I.	II.
C = 67,92 %	67,78 %	
H = 6,91 %	6,96 %	
Sb = 25,15 %		25,06 %

Von den Derivaten des Tricumylstibins habe ich folgende dargestellt:

p-Tricumylstibinchlorid.

$(C_6H_4 \cdot C_3H_7)_3SbCl_2$.

Ich gewann es durch Einleiten von Chlorgas in eine Petrolätherlösung von Tricumylstibin, wobei es als weisses schweres Krystallpulver ausfällt. Das Chlorid hat einen sehr hohen Schmelzpunkt; derselbe liegt über 360 °. Es ist leicht löslich in Chloroform und heissem Benzol, schwerer in kaltem Benzol und Äther, fast unlöslich in Alkohol und Petroläther. Die Krystallform ist gleich der der Halogenderivate des o-Tritolylstibins: es sind monokline Prismen mit Basis.

Die Analyse ergab:

auf 0,3482 g Substanz 0,1850 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
12,95 %	13,14 %

p-Tricumylstibinbromid.

$(C_6H_4 \cdot C_3H_7)_3SbBr_2$.

Bei Zusatz von mit Petroläther verdünntem Brom zu dem Stibin, welches gleichfalls in Petroläther gelöst ist, fällt das Bromid sofort aus. Von eventuellem überschüssigem Brom wird es am besten durch Umkrystallisieren aus Benzol befreit, woraus es in sehr schön ausgebildeten monoklinen Prismen mit Basis auskrystallisiert. Noch leichter als in Benzol löst es sich in Chloroform, schwer löslich ist es in Alkohol und Äther, während es in Petroläther unlöslich ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 283 ° unter Zersetzung.

0,3144 g Substanz gaben 0,1862 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
25,11 %	25,2 %.

p-Tricumylstibinjodid.

$(C_6H_4 \cdot C_3H_7)_3SbJ_2$

Dieses erhielt ich, indem ich das Tricumylstibin in wasserfreiem Äther oder Petroläther löste und dazu eine Lösung von Jod in absolutem Alkohol so lange tropfenweise zusetzte, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Nach längerem Stehen schied sich das Jodid in fast weissen Krystallen ab. Dieses Jodid zeigte noch grössere Neigung sich zu zersetzen, als das der Toluolverbindung; denn je öfter ich es umkrystallisierte, eine desto dunklere Färbung nahm es an. Deshalb verfuhr ich wieder, um es farblos zu erhalten, wie in der bei dem Tritolylstibinjodid angegebenen Weise. Ich löste es in möglichst wenig Chloroform, und wenn ich dann eine ziemlich grosse Menge Petroläther — in dem es fast unlöslich ist — zusetzte, so schieden sich im Verlauf von 2 Tagen an den Wandungen des Gefässes vollkommen farblose Krystalle ab, deren Form gleich der der analogen Halogenderivate ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 165° unter vollkommener Zersetzung. Das Jodid ist sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Äther und fast unlöslich in Alkohol und Petroläther.

0,2512 g Substanz lieferten 0,1598 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
34,74 %	34,38 %.

p-Tricumylstibinquecksilberchlorid.

$(C_6H_4 \cdot C_3H_7)_3Sb, HgCl_2$.

Eine alkoholische Lösung des Quecksilberchlorids wird zu einer kalten ätherischen Lösung des freien Stibins hinzugesetzt; nach wenigen Minuten fällt die Doppelverbindung in feinen weissen Nadeln aus. Dieselben lösen sich sehr leicht in

Cloroform und Benzol, ziemlich schwer in heissem Alkohol und Eisessig; in Äther, Petroläther und Mineralsäuren sind sie unlöslich. Unter allmählicher Erweichung zersetzt sich die Substanz bei 285°.

I. 0,4228 g Substanz gaben 0,1298 g HgS.
II. 0,2521 g „ „ 0,0953 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Hg = 26,73 %	26,46 %
Cl = 9,49 %	9,62 %

p-Tricumylstibinsulfid.

$(C_6H_4 \cdot C_3H_7)_3SbS$

Auch bei den Darstellungsversuchen dieses Sulfides bin ich nur zu negativen Resultaten gelangt; denn bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Stibinbromid trat nicht die gewünschte Sulfidbildung ein, sondern nur eine Reduktion zu freiem Stibin, analog wie beim Triphenyl- und Ortho- und Para - Tritolylstibin. Ebenso misslang die Addition von Schwefel, wie Schmelzpunkt und Krystallform des Ausgangskörpers zur Genüge bewiesen.

Es wäre naheliegend gewesen, meine Versuche auch auf das Cymol auszudehnen; hiervon musste ich aber abstehen, da bis jetzt noch keine Untersuchungen über die Zusammensetzung des beim Bromieren entstehenden Produktes angestellt sind.

Zum Schluss will ich noch einen Versuch anführen, den ich mit α-Bromnaphtalin angestellt habe. In ganz analoger Weise wie bei den bisherigen Versuchen liess ich auf dieses Antimontribromid und Na einwirken. Die gedachte Einwirkung wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$3C_{10}H_7Br + SbBr_3 + 6Na = (C_{10}H_7)_3Sb + 6NaBr.$$

Dieser Gleichung gemäss liess ich auf 50 g α-Bromnaphtalin 29 g Antimontribromid und 36 g Na — letzteres in dem gewohnten Überschuss — einwirken. Als Lösungsmittel fanden sowohl wasserfreier Äther als auch Benzol Verwendung. Es trat auch bald eine ziemlich heftige Reaktion ein, die sich durch starkes Erwärmen zu erkennen gab. Nach Verarbeitung der Synthese stellte sich aber das Reaktionsprodukt merkwürdiger Weise als Naphtalin heraus, welches durch Geruch, Schmelzpunkt und Krystallform als solches leicht zu erkennen war. Nun vermied ich jedes Lösungsmittel und stellte mir eine Antimon-Natrium-Legierung dar. Ein Gemisch dieser Legierung mit dem Bromnaphtalin erhitzte ich 24 Stunden im Ölbad auf 180°; aber schon während des Erhitzens setzten sich in dem Luftkühler, mit dem der Kolben versehen war, Krystalle an, die sich gleich der Hauptmenge bei der Verarbeitung als Naphtalin herausstellten.

Eine einwandfreie Erklärung für diese sonderbare Reduktionserscheinung zu geben, bin ich nicht im Stande. Denn namentlich bei dem letzten Versuch, wo jedes Lösungsmittel vermieden und das Bromnaphtalin sorgfältig über Chlorcalcium getrocknet war, ist es undenkbar, dass wir diese Reduktionswirkung irgend einer mechanischen Wasser-Beimengung zu verdanken haben. Ebenso ist auch eine Zersetzung durch zu starkes Erhitzen ausgeschlossen, da ich das Gemenge im Ölbade nur bis 180° erhitzt habe und das α-Bromnaphtalin erst bei 277° — und zwar ohne Zersetzung — siedet.